

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION  
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété  
Intellectuelle  
Bureau international



(43) Date de la publication internationale  
30 novembre 2000 (30.11.2000)

PCT

(10) Numéro de publication internationale  
WO 00/72053 A1

(51) Classification internationale des brevets<sup>7</sup>: G02B 1/11,  
5/28, C03C 17/34

Courbevoie (FR). NADAUD, Nicolas [FR/FR]; 63, avenue  
Pasteur, F-94250 Gentilly (FR).

(21) Numéro de la demande internationale:  
PCT/FR00/01313

(74) Mandataires: RENOUS CHAN, Véronique etc.;  
Saint-Gobain Recherche, 39, quai Lucien Lefranc,  
F-93300 Aubervilliers (FR).

(22) Date de dépôt international: 17 mai 2000 (17.05.2000)

(25) Langue de dépôt: français

(81) États désignés (*national*): CA, JP, KR, US.

(26) Langue de publication: français

(84) États désignés (*régional*): brevet européen (AT, BE, CH,  
CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT,  
SE).

(30) Données relatives à la priorité:  
99/06407 20 mai 1999 (20.05.1999) FR

Publiée:  
— Avec rapport de recherche internationale.

(71) Déposant (*pour tous les États désignés sauf US*):  
SAINT-GOBAIN VITRAGE [FR/FR]; 18, avenue d'Al-  
sace, F-92400 Courbevoie (FR).

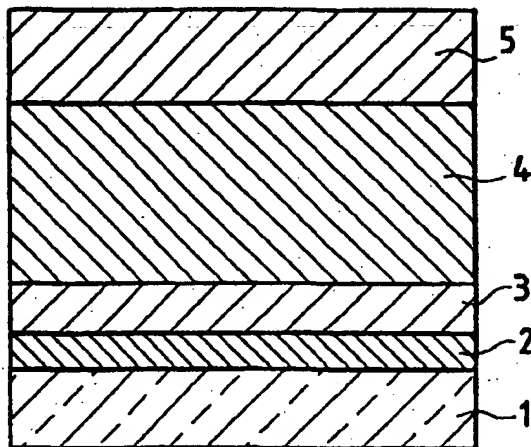
En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abrévia-  
tions, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et  
abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de  
la Gazette du PCT.

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (*pour US seulement*): ANDER-  
SON, Charles [FR/FR]; 39, boulevard de la Paix, F-92400

(54) Title: TRANSPARENT SUBSTRATE WITH LOW-EMISSIVITY ANTIGLARE OR INFRARED ABSORBING COAT-  
ING

(54) Titre: SUBSTRAT TRANSPARENT A REVETEMENT ANTIREFLETS BAS-EMISSIF OU ANTI-SOLAIRE



(57) Abstract: The invention concerns a transparent substrate comprising at least on one of its surfaces an antiglare coating consisting of stack of thin layers with alternating high and low refractive indices, in particular based on a dielectric material. At least one of the thin layers with high refractive index comprises titanium oxide which is modified so as to lower its refractive index to a value of not more than 2.40 in particular to a value not more than 2.35. The invention is also applicable to low-emissivity antiglare or infrared absorbing coatings.

(57) Abrégé: L'invention a pour objet un substrat transparent comportant sur au moins une de ses faces un revêtement anti-reflets fait d'un empilement de couches minces, d'indices de réfraction alternativement forts et faibles, notamment à base de matériau diélectrique. Au moins une des couches minces à fort indice comprend de l'oxyde de titane qui est modifié de façon à abaisser son indice de réfraction jusqu'à une valeur d'au plus 2,40, notamment jusqu'à une valeur d'au plus 2,35. L'invention s'applique aussi aux revêtements bas-émissifs et anti-solaires.

WO 00/72053 A1

SUBSTRAT TRANSPARENT A REVETEMENT ANTIREFLETS  
BAS-EMISSIF OU ANTI-SOLAIRE

5

L'invention concerne les substrats transparents à base de polymère(s) organique(s) ou en verre, qui sont munis d'un revêtement antireflets, ainsi que leur mode de fabrication. Elle concerne également leur utilisation, notamment en tant que vitrages. Un revêtement antireflets est usuellement constitué d'un empilement de couches minces interférentielles, en général une alternance de couches à haut et bas indices de réfraction. Déposé sur un substrat transparent, un tel revêtement a pour fonction d'en diminuer sa réflexion lumineuse, donc d'en augmenter sa transmission lumineuse. Un substrat ainsi revêtu voit donc s'accroître son ratio lumière transmise/lumière réfléchie, ce qui améliore la visibilité des objets placés derrière lui.

On peut alors l'employer dans de nombreuses applications, par exemple pour protéger un tableau éclairé par une lumière placée derrière l'observateur, ou pour constituer ou faire partie d'une vitrine de magasin, afin de mieux distinguer ce qui se trouve dans la vitrine, même lorsque l'éclairage intérieur est faible par rapport à l'éclairage extérieur.

Les performances optiques d'un revêtement antireflets s'apprécient suivant différents critères. On considère qu'un revêtement antireflets est efficace s'il peut abaisser la réflexion lumineuse d'un substrat en verre clair standard jusqu'à une valeur donnée, par exemple 2%, voire 1% et moins.

La colorimétrie du vitrage ainsi obtenu est également importante : on cherche le plus souvent à ce que le revêtement ne modifie pas substantiellement l'aspect de couleur en réflexion du substrat nu, et, généralement à ce que cet aspect soit le plus neutre possible.

D'autres critères secondaires peuvent aussi être pris en compte

suivant l'application envisagée, notamment la durabilité chimique et/ou mécanique du revêtement ou son éventuelle aptitude à subir sans détérioration des traitements thermiques. Un autre point important est la faisabilité d'une production industrielle d'un tel revêtement, qui dépend de la technique de dépôt utilisée, du coût et de la nature des matériaux constitutifs de l'empilement, du temps de cycle nécessaire à la production du revêtement, de la taille et de la forme du substrat, ...

L'optimisation, sur le plan optique au moins, des épaisseurs et des indices de réfraction des couches de revêtement antireflets a fait l'objet de nombreuses publications. En ce qui concerne les revêtements antireflets à quatre couches, qui offrent un bon compromis entre l'effet antireflets voulu du produit et son coût de fabrication, on peut par exemple citer le brevet US-3 432 225, décrivant des empilements du type  $(\text{ZrO}_2/\text{MgF}_2)_2$ , le brevet US-3 565 509 décrivant des empilements du type  $(\text{CeO}_2/\text{MgF}_2)_2$  ou  $(\text{CeO}_2/\text{SiO}_2)_2$  ou encore la publication « All-oxide broadband antireflection coating ... » de M. Buehler and al. du 15 août 1998 (vol. 27 - n° 16 - Applied Optics) décrivant des empilements  $(\text{TiO}_2/\text{SiO}_2)_2$ .

Ce dernier type d'empilement est intéressant, car il utilise comme matériau constitutif des couches à haut indice de l'oxyde de titane, qui a effectivement un indice de l'ordre de 2,45. Ce matériau présente l'avantage de pouvoir être déposé, de manière connue, par une technique de pulvérisation cathodique réactive assistée par champ magnétique, dans une atmosphère d'oxygène, à partir de cibles de titane disponibles commercialement à faible coût. Son utilisation n'est cependant pas dénuée d'inconvénients : si son incorporation dans un revêtement antireflets permet tout à fait d'atteindre des niveaux de réflexion très faibles, en revanche il n'est pas optimal en ce qui concerne la « stabilité » de l'aspect en réflexion du substrat revêtu. On entend par là deux choses :

➤ d'une part, la stabilité en fonction de l'angle d'incidence. En effet, il est préférable que les modifications d'intensité de réflexion et de teinte en réflexion soient les moins importantes possibles quand on passe d'un angle d'incidence normal au vitrage à un angle d'incidence plus rasant (ou

plus généralement d'un angle d'incidence donné correspondant à l'angle d'incidence le plus probable avec lequel le vitrage va être vu par rapport à un angle d'incidence qui s'en éloignerait),

➤ d'autre part, la stabilité en fonction des variations des épaisseurs des couches, à angle d'incidence fixe. Il est également important que l'aspect en réflexion reste quasiment inchangé, même si l'on doit admettre, selon les outils de production à disposition, une certaine tolérance sur les épaisseurs et/ou les indices des couches effectivement déposées.

L'invention a alors pour objet la mise au point d'un nouveau type de revêtement antireflets qui pallie ces inconvénients en étant plus performant optiquement, et notamment en conférant au substrat revêtu une plus grande « stabilité » de son aspect en réflexion dans l'acceptation du terme telle que décrite plus haut. Elle a notamment pour objet la mise au point d'un nouveau type de revêtement antireflets conciliant mieux les performances optiques et les exigences de faisabilité industrielle et économique pour ce type de produit.

L'invention a tout d'abord pour objet un substrat transparent comportant sur au moins une de ses faces un revêtement antireflets fait d'un empilement de couches minces d'indices de réfraction alternativement forts et faibles, et de préférence à base de matériaux diélectriques. Dans cet empilement, au moins une des couches minces à fort indice comprend de l'oxyde de titane qui est modifié de façon à abaisser son indice de réfraction à une valeur d'au plus 2,40, notamment jusqu'à une valeur d'au plus 2,38 ou d'au plus 2,35 et de préférence jusqu'à des valeurs comprises entre 2,25 et 2,35 ou 2,25 et 2,38 à une longueur d'onde de 580 nm.

L'invention a également pour objet un substrat transparent comportant le même type de couche à base d'oxyde de titane modifié, mais incorporé dans un empilement de couches du type bas-émissif ou anti-solaire (dit aussi de « contrôle solaire »).

Modifier ainsi l'oxyde de titane s'est avéré très avantageux : en abaissant son indice, on s'est rendu compte qu'on améliorerait

significativement la « stabilité » de l'aspect en réflexion du substrat revêtu telle qu'elle a été décrite plus haut. Or la stabilité vis-à-vis de l'angle d'incidence est de plus en plus requise pour toutes sortes d'applications, tout particulièrement, par exemple, quand il s'agit d'écrans de  
5 visualisation ou de parebrise de véhicules. Quand à la stabilité vis-à-vis des tolérances d'épaisseurs, elle permet, avec des outils de production standard, d'augmenter la productivité en diminuant le taux de rebut des substrats non conformes optiquement au cahier des charges. Garder l'oxyde de titane plutôt que de le remplacer par un tout autre matériau  
10 permet en outre de conserver l'avantage d'une technologie de dépôt bien connue pour ce type de matériaux. Pour obtenir cette modification, l'invention propose, de manière non limitative, quatre variantes de réalisation qui sont alternatives ou cumulatives.

La première variante consiste à modifier chimiquement l'oxyde de  
15 titane par incorporation d'azote. On obtient ainsi un oxynitrure de titane avec un taux de nitruration pouvant varier entre 1 et 20% atomique, que l'on peut ajuster pour obtenir l'abaissement d'indice de réfraction recherché. Cette nitruration peut être contrôlée en choisissant un mode de dépôt par pulvérisation cathodique, notamment assistée par champ  
20 magnétique, à partir de cibles en titane dans une atmosphère réactive contenant à la fois  $O_2$  et  $N_2$  dans des proportions définies de façon appropriée. On peut ainsi obtenir de l'oxyde de titane nitruré présentant un indice de réfraction d'environ 2,35 à 550 nm pour un ratio  $N_2/(N_2+O_2+Ar)$  d'environ 17% en volume dans la chambre de dépôt, (un ratio,  
25 mesuré en pourcentage volumique,  $N_2/O_2$  dans la chambre de dépôt qui varie entre 0,2 et 1,8 permet d'ajuster l'indice de réfraction à des valeurs de l'ordre de 2,31 à 2,41). Un avantage subsidiaire de cette variante est que le  $TiO_xN_y$  a une vitesse de dépôt par pulvérisation cathodique réactive sensiblement supérieure à celle du  $TiO_2$ . Le  $TiO_xN_y$  formé n'est quasiment  
30 pas absorbant, et présente une absorption lumineuse inférieure à 2%, contrairement au TiN.

La seconde variante consiste encore en une modification chimique de l'oxyde de titane, par incorporation d'au moins un métal « dopant » Me

dont l'oxyde a un indice inférieur à celui de l'oxyde de titane, notamment un indice d'au plus 2,3 et de préférence compris entre 1,90 et 2,2. Le terme « dopant » n'a pas ici la signification qu'il peut avoir dans le domaine des semi-conducteurs. Il s'agit juste de souligner qu'il s'agit d'un métal  
5 minoritaire, et même largement minoritaire, par rapport au titane, avec lequel il forme un oxyde mixte.

Ce métal dopant Me est de préférence choisi parmi l'un au moins des métaux suivants : Ta, Zr, Sn, In, Zn ou Al.

Avantageusement, le pourcentage atomique du métal ou des  
10 métaux dopants Me par rapport au titane dans la couche  $\Sigma\text{Me}/\text{Ti}$  est d'au plus 40%, notamment d'au plus 35 ou 30% par angle compris entre 0,1 et 20% et de préférence entre 2 et 10%. En fait, le taux de Me dans l'oxyde de titane est modulé de façon à obtenir l'indice de réfraction final recherché, tout comme le taux de nitruration de la variante précédente. Si  
15 on choisit encore un mode de dépôt par pulvérisation cathodique, on peut par exemple utiliser un dépôt réactif en présence d'oxygène à partir de la cible de titane alliée avec le ou les métaux dopants Me dans des proportions appropriées (ces proportions étant voisines de celles que l'on retrouve dans la couche). Une autre possibilité consiste à utiliser une cible  
20 en titane pur recouvert partiellement du métal « dopant » sous forme métallique.

On peut noter que dans cette variante, la présence du métal dopant dans l'oxyde de titane peut non seulement affecter son indice de réfraction mais aussi lui conférer une fonctionnalité supplémentaire. Ainsi, la  
25 présence de cérium peut conférer à la couche, et donc au revêtement dans son ensemble, des propriétés de filtration des rayons ultraviolets. Tout comme dans le cas d'une nitruration, un tel « dopage » de l'oxyde de titane permet également d'augmenter la vitesse de dépôt de la couche quand on choisit un mode de dépôt par pulvérisation cathodique. Plus le métal  
30 « dopant » présente un rendement de pulvérisation élevé et plus le gain en vitesse de dépôt est notable. Par ordre d'augmentation croissante de vitesse de dépôt, on peut citer Zr, puis Ta, puis Zn puis Sn.

La troisième variante consiste à modifier l'oxyde de titane

physiquement, dans sa structure, notamment par abaissement de sa densité, augmentation de sa porosité. On peut ajuster les paramètres de dépôt de la couche, notamment par exemple la pression à laquelle on effectue le dépôt par pulvérisation cathodique réactive de l'oxyde de titane, pour obtenir une couche dont la densité n'est, par exemple, que de 80 à 95% de sa densité théorique, celle qui correspond à l'indice standard de l'oxyde de titane, à savoir environ 2,45. Cette solution est techniquement avantageuse puisqu'elle permet d'utiliser des cibles de titane standard.

La quatrième variante consiste à intégrer la couche d'oxyde de titane dans un multicouche à haut indice, associant à la couche d'oxyde de titane au moins une autre couche d'indice élevé mais cependant d'au plus 2,3, de façon à abaisser l'indice de réfraction « global » ou « moyen » dudit multicouche. Dans ce cas de figure, on peut donc continuer d'utiliser des couches de  $\text{TiO}_2$  standard d'indice supérieur à 2,35, mais en transformant la couche à haut indice en une superposition de couches de matériaux différents. On obtient donc un multicouche à haut indice, dont l'indice global est inférieur à celui du  $\text{TiO}_2$  standard et qui peut se calculer en faisant le rapport de la somme des épaisseurs optiques de toutes les couches faisant partie du multicouche sur la somme de leurs épaisseurs physiques. Pour atteindre l'indice de réfraction « global » voulu, on a ici la possibilité à la fois de sélectionner l'épaisseur physique de chacune des couches, et l'indice de chacune d'elles, mis à part celle à base de  $\text{TiO}_2$ . Pour que cette multicouche à haut indice ait un rôle optique équivalent à celui rempli par la monocouche usuelle, on confère à celle-ci de préférence une épaisseur optique globale identique. Cela signifie que l'on est conduit à utiliser dans ces multicouches des couches de  $\text{TiO}_2$  plus minces que les épaisseurs requises quand elles sont utilisées en monocouche. C'est un point avantageux sur le plan industriel, car l'oxyde de titane tend à avoir des vitesses de dépôt peu élevées par pulvérisation cathodique.

Notamment dans le cas de la seconde et de la quatrième variante, il a en outre été observé que les empilements étaient bombables/trempables, pouvant subir des traitements thermiques à plus

de 500°C sans dommages sensibles optiquement. Cela serait dû à une plus faible cristallisation du  $\text{TiO}_2$  ainsi modifié sous l'effet de la chaleur.

La ou les autres couches du multicouche ont de préférence un indice de réfraction compris entre 1,9 et 2,2. Elles sont notamment choisies à base d'oxyde(s) métallique(s) du type oxyde de tantale  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ , de zirconium  $\text{ZrO}_2$ , d'étain  $\text{SnO}_2$ , d'indium  $\text{In}_2\text{O}_3$ , de zinc  $\text{ZnO}$  ou à base de nitrure de silicium  $\text{Si}_3\text{N}_4$  ou d'aluminium  $\text{AlN}$ .

On a vu que le choix de l'un ou l'autre de ces matériaux pouvait être dicté par leur nature et/ou par leur vitesse de dépôt par pulvérisation cathodique, supérieure à celle de  $\text{TiO}_2$ . En outre, tout comme dans le cas de la seconde variante, cette ou ces couches supplémentaires peuvent conférer une fonctionnalité supplémentaire à l'empilement.

Toujours dans le contexte de cette quatrième variante, une configuration particulière s'est révélée propice à une stabilité de l'aspect en réflexion : il s'agit de la configuration où le multicouche comprend deux couches contiguës dont celle comprenant de l'oxyde de titane, ces deux couches présentant une différence d'indices de réfraction  $\Delta i$  négative en partant du substrat. Cela signifie que si l'une des couches est la  $n^{\text{ème}}$  en comptant à partir du substrat et que la suivante est la  $(n+1)^{\text{ème}}$ , la différence d'indices  $\Delta i$  égale à l'indice de  $n^{\text{ème}}$  couche moins l'indice de la  $(n+1)^{\text{ème}}$  couche est négative, donc, plus simplement que c'est la couche qui a l'indice le plus élevé (en l'occurrence celle en  $\text{TiO}_2$ ) qui est la plus éloignée du substrat.

De même, une configuration préférée, qui peut être cumulée à la configuration ci-dessus, consiste en ce que, en valeurs absolues, ces deux couches contiguës présentent une différence d'indices  $\Delta i$  compris entre 0,1 et 0,6, notamment entre 0,4 et 0,5 et de préférence supérieure à 0,4. Il sera en effet d'autant plus facile d'abaisser l'indice global de la multicouche que l'on choisit un matériau à associer au  $\text{TiO}_2$  dont l'indice se démarque sensiblement de celui du  $\text{TiO}_2$ .

Selon l'invention, les couches à faible indice du revêtement antireflets ont un indice de réfraction compris entre 1,30 et 1,65. Avantagusement, il peut s'agir d'oxyde de silicium  $\text{SiO}_2$ , d'oxyde



d'aluminium  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , d'oxyfluorure d'aluminium  $\text{AlO}_x\text{F}_y$  ou de fluorure d'aluminium  $\text{AlF}_3$ , de fluorure de magnésium  $\text{MgF}_2$  ou de leurs mélanges, et éventuellement halogénés en ce qui concerne les oxydes (fluorés).

On peut ainsi prévoir qu'au moins une des couches à bas indice de l'empilement antireflets soit à base d'un mélange d'oxyde de silicium et d'aluminium, (éventuellement fluoré), notamment la dernière couche de l'empilement : une telle couche d'oxyde « mixte » présente en effet une durabilité, notamment chimique, meilleure qu'une couche de  $\text{SiO}_2$  pure. On sélectionne le taux optimal d'aluminium dans la couche pour obtenir cette meilleure durabilité, sans cependant trop augmenter l'indice de réfraction de la couche par rapport à de la silice pure, pour ne pas affecter les propriétés optiques de l'antireflets, l'oxyde d'aluminium ayant en effet un indice d'environ 1,60 à 1,65, supérieur à celui de  $\text{SiO}_2$  qui est d'environ 1,45. Le pourcentage atomique préféré de Al par rapport à Si est de par exemple 5 à 20%, notamment d'environ 8 à 12%, notamment d'environ 10%. Il n'est pas exclu que l'une des couches au moins, dite à bas indice, dans l'empilement soit en fait un « multicouche » à bas indice, de manière similaire à la « multicouche » à haut indice de la quatrième variante exposée plus haut.

Selon l'invention, le revêtement antireflets peut être sous forme d'un empilement de type (couche à fort indice/couche à faible indice) $_n$ , avec  $n=2$  ou 3.

Le cas où  $n$  est égal à 2 correspond ainsi à un revêtement antireflets à quatre couches. Avantageusement, leurs épaisseurs optiques sont (les couches étant comptées à partir du substrat) :

- pour la première couche, à fort indice : environ  $\lambda/15$  avec  $\lambda = 580$  nm, donc environ 18 à 22 nm, (avec par exemple un indice de réfraction d'environ 2,00).
- pour la seconde couche, à faible indice : environ  $\lambda/11$  avec  $\lambda = 580$  nm, donc environ 32 à 38 nm, (avec par exemple un indice de réfraction d'environ 1,48).
- pour la troisième couche, à fort indice : environ  $\lambda/2$  avec  $\lambda = 580$  nm,

donc environ 105 à 125 nm, (avec par exemple un indice de réfraction de 2,45).

- 5 > pour la quatrième couche, à faible indice : environ  $\lambda/4$  avec  $\lambda = 580$  nm, donc environ 80 à 90 nm, (avec par exemple un indice de réfraction de 1,48).

(Il est bien entendu qu'ici et dans toute la suite du texte, « couche » peut signifier « multicouche » et que dans ce dernier cas, son épaisseur optique est la somme des épaisseurs optiques de couches qui la composent).

- 10 Une autre possibilité consiste à remplacer dans l'empilement décrit ci-dessus une des séquences (couche à haut indice / couche à bas indice) par une unique couche à indice « intermédiaire », indice par exemple compris entre 1,65 et 1,85, de préférence d'environ 1,75 à 1,80. De préférence, c'est la première séquence à compter du substrat qui peut ainsi être remplacée, l'épaisseur optique de la couche à indice  
15 intermédiaire pouvant être d'environ 80 à 120 nm.

- Une telle couche à indice intermédiaire a un effet optique très similaire à celui d'une séquence couche haut indice / couche bas indice, et présente l'avantage de diminuer le nombre global de couches de l'empilement. Elle est avantageusement à base d'un mélange d'oxyde de  
20 silicium et d'étain, de silicium et de zinc, de silicium et de titane, ou encore à base d'oxynitride de silicium ou d'aluminium. La proportion relative entre les différents constituants de ces matériaux permet d'ajuster l'indice de réfraction de la couche.

- On peut utiliser une technique de pulvérisation cathodique réactive utilisant respectivement, une cible à base de l'alliage voulu en  
25 présence d'oxygène et éventuellement d'azote dans le cas d'une couche d'oxyde mixte, une cible de silicium ou d'aluminium en présence d'un mélange  $O_2/N_2$  dans des proportions appropriées dans le cas de couches  $SiO_xN_y$  ou  $AlO_xN_y$ . En adaptant les conditions de dépôt, on peut en effet  
30 faire varier l'indice de couches de  $SiO_xN_y$  dans une gamme allant de 1,46 à 2,1 et l'indice des couches de  $AlO_xN_y$  dans une gamme allant de 1,65 à 2,1.

Il existe aussi des oxydes simples compatibles avec la gamme d'indice recherchée, et que l'on peut déposer par pulvérisation cathodique réactive, comme certains oxydes de terre rare ( $\text{La}_2\text{O}_3$ ) ou apparentés ( $\text{Y}_2\text{O}_3$ ), mais le coût des cibles est élevé.

5 En ce qui concerne des couches à haut indice, mis à part celles à base de  $\text{TiO}_2$  modifié selon l'invention, qui peuvent faire partie du revêtement, elles ont de préférence un indice d'au moins 1,9 à 2,0 et notamment compris entre 1,9 et 2,2. Il peut s'agir des oxydes cités du type  $\text{ZnO}$ ,  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ,  $\text{ZrO}_2$ . Il peut aussi s'agir de nitrure de silicium  
10 ou d'aluminium. Ces derniers matériaux à base de nitrure ont un atout supplémentaire : ils permettent de faire barrière efficacement à la migration d'espèces du type alcalins susceptibles de migrer du verre, quand le substrat est de type verrier, et ils sont également une barrière efficace vis-à-vis de l'oxydation : utilisés dans une configuration  
15 appropriée, ces matériaux faisant partie intégrante du revêtement peuvent aussi lui conférer une capacité à résister sans détérioration à des traitements thermiques, notamment du type recuit, trempe, bombage quand le substrat porteur est en verre. Sinon, il est possible de déposer le revêtement sur le substrat verrier une fois que celui-ci a subi son  
20 traitement thermique, une fois recuit, trempé et/ou bombé.

A noter cependant que l'invention s'applique également aux substrats dits plastiques à base de polymère(s) organique(s) comme les substrats rigides à base de polycarbonate tel que le polyméthacrylate de méthyle PMMA. Il peut aussi s'agir de substrats plastiques « souples », que  
25 l'on vient ensuite appliquer, une fois fonctionnalisés sur une face par le revêtement antireflets, à un substrat rigide du type verre par exemple.

Par ailleurs, on peut noter que l'oxyde de titane modifié de différentes façons conformément à l'invention peut également être utilisé avantageusement dans des revêtements multicouches autres que des  
30 revêtements antireflets. Il peut tout particulièrement être incorporé comme couche de diélectrique dans des empilements de couches de type bas-émissive, ou anti-solaire, utilisant une ou plusieurs couches fonctionnelles en métal du type Ag ou en nitrure de métal du type TiN,

ZrN, NbN associés à des couches en matériau diélectrique. Ces types d'empilement sont par exemple décrits dans les brevets EP - 718 250, EP - 638 528, EP - 638 527, EP - 650 938 et, en ce qui concerne les empilements bas-émissifs, commercialisés sous la dénomination  
5 « Planitherm » par Saint-Gobain Vitrage. Les couches fonctionnelles peuvent aussi être en Ni, en NiCr, en acier inox ou en inconel.

De préférence, chacune des faces du substrat à traiter comporte un revêtement antireflets selon l'invention, pour obtenir l'effet antireflets maximal. On a vu que les matériaux impliqués dans le revêtement  
10 antireflets sont généralement des matériaux diélectriques. Il est cependant possible qu'ils soient au moins légèrement conducteurs, par exemple en dopant de manière connue un oxyde métallique de l'empilement, ce qui permet de conférer éventuellement à l'ensemble du revêtement une fonctionnalité anti-statique supplémentaire (par exemple SnO<sub>2</sub> dopé avec  
15 du fluor ou de l'antimoine, ZnO dopé avec Al.

L'invention a aussi pour objet les vitrages incorporant les substrats revêtus, qu'ils soient monolithiques, feuilletés, ou multiples à lame(s) de gaz intercalaire(s). Ces vitrages peuvent être utilisés aussi bien en tant que vitrages intérieurs ou extérieurs de bâtiment qu'en tant que verre de  
20 protection d'objet du type tableau, vitrine, mobilier verrier comme un comptoir ou une vitrine réfrigérée, qu'en tant que vitrages automobiles du type parebrise feuilleté, miroirs, écrans anti-éblouissement pour ordinateurs, verre décoratif, tout type d'écrans de visualisation.

Le vitrage incorporant le substrat à revêtement antireflets selon  
25 l'invention peut présenter des propriétés additionnelles intéressantes. Ainsi, il peut s'agir d'un vitrage à fonction de sécurité, comme des vitrages feuilletés commercialisés par Saint-Gobain Vitrage, sous le nom de Stadip, ou de vitrages trempés comme les glaces trempées commercialisées par Saint-Gobain Vitrage sous le nom de Sekurit. Il peut aussi s'agir de  
30 vitrages anti-effraction, comme ceux commercialisés par Saint-Gobain Vitrage sous le nom de Contrasonor (doubles vitrages) ou Phonip (vitrages feuilletés), ou encore de protection vis-à-vis du feu (pare-flamme ou coupe-feu).

Le vitrage peut aussi être choisi tel que sur le substrat déjà muni de l'empilement antireflets ou sur l'une des faces des autres substrats constitutifs du vitrage, est déposée une couche (ou un empilement de couches) à fonction spécifique, par exemple anti-solaire ou absorbant thermiquement, comme des couches en nitrure de titane (comme décrites dans les brevets précités), ou encore des couches telles que celles commercialisées sous le nom de Cool-lite ou Antélio ou Cool-lite K par Saint-Gobain Vitrage, ou encore à fonction anti-ultraviolets, anti-statique (du type couche d'oxyde métallique dopé légèrement conductrice), bas-émisive, comme les couches à base d'argent du type Planitherm (décrites par exemple dans les brevets précités), ou d'oxyde d'étain dopé du type EKO commercialisées par Saint-Gobain Vitrage. Dans le cas d'une couche à fonction anti-statique, il est préférable que celle-ci soit disposée sur la face du substrat muni de l'empilement antireflets. La couche peut aussi être prévue chauffante (du type couche de métal avec amenées de courant adéquates), ce qui peut être intéressant notamment pour les vitrines réfrigérées, pour éviter le dépôt de buée à leur surface. Il peut aussi s'agir de couche à propriétés anti-salissures comme une très fine couche de  $\text{TiO}_2$  (décrite par exemple dans les brevets WO - 97/10186 ET WO - 97/10185) ou encore une couche organique hydrophobe à fonction anti-pluie ou hydrophile à fonction anti-buée. Comme exemple de couche hydrophobe, on pourra se reporter à la couche à base d'organo-silane fluoré décrite dans les brevets US-5 368 892 et US-5 389 427. Ces couches peuvent être déposées sur le revêtement antireflets ou directement sur le substrat si son autre face n'est pas traitée par un revêtement antireflets.

Il peut aussi s'agir d'une couche d'argenture à fonction miroir. Toutes les configurations sont possibles. Ainsi, dans le cas d'un vitrage monolithique à fonction miroir, on a intérêt à déposer le revêtement antireflets en face 1 (c'est-à-dire du côté où se trouve le spectateur) et la couche d'argenture en face 2 (c'est-à-dire du côté où le miroir est accroché à une paroi), l'empilement antireflets de l'invention évitant ainsi le dédoublement de l'image réfléchie.

Dans le cas d'un double-vitrage, (où l'on numérote

conventionnellement les faces des substrats verriers en commençant par la face la plus extérieure), on peut ainsi disposer l'empilement antireflets usuellement en face 1, et les autres couches fonctionnelles en face 2 pour un anti-ultraviolets ou un anti-solaire, 3 pour une couche bas-émissive.

- 5 Dans un double-vitrage, on peut ainsi avoir au moins un empilement antireflets sur l'une des faces des substrats et au moins une autre couche ou un autre empilement de couches apportant une fonctionnalité supplémentaire. Le double-vitrage peut aussi comporter plusieurs revêtements antireflets, notamment au moins en face 2 ou 3.

- 10 Pour un vitrage monolithique, on peut prévoir de déposer une couche à fonction anti-statique, associée à un second empilement antireflets.

- De même, le verre choisi pour le substrat revêtu de l'empilement selon l'invention ou pour les autres substrats qui lui sont associés pour former un vitrage, peut être particulier, par exemple extra-clair, du type de  
15 celui commercialisé par Saint-gobain Vitrage sous l'appellation *Diamant*, ou clair du type Planilux ou teinté du type Parsol, deux produits commercialisés par Saint-Gobain Vitrage. Il peut être lui-même filtrant vis-à-vis du rayonnement du type ultraviolet. Le ou les substrats peuvent  
20 avoir subi des traitements thermiques, une trempe, un bombage ou même un pliage, c'est-à-dire un bombage avec un très petit rayon de courbure (application pour les vitrines-comptoirs des magasins en particulier). On a pu vérifier que le revêtement antireflet déposé sur un verre extra-clair confèrait au vitrage une visibilité de transmission extraordinaire.

- 25 Le substrat peut aussi avoir subi un traitement superficiel, notamment un dépolissage, l'empilement antireflets pouvant être déposé sur la face dépolie ou sur la face opposée.

Le substrat, où l'un de ceux avec lequel il est associé, peut être aussi du type verre décoratif, imprimé, ou sérigraphié.

- 30 Un vitrage particulièrement intéressant incorporant le substrat à revêtement antireflets selon l'invention est le suivant : il s'agit d'un vitrage comportant une structure feuilletée avec deux substrats verriers associés par une feuille de polymère d'assemblage du type polyvinylbutyral. Au

moins un des substrats et de préférence les deux, est muni du revêtement antireflets selon l'invention, de préférence en face extérieure, notamment selon la séquence : revêtement antireflets/verre/PVB/verre/revêtement antireflets

5        Cette configuration, notamment avec les deux substrats bombés et/ou trempés, permet l'obtention d'un vitrage automobile, et notamment d'un parebrise, très avantageux : en effet, les normes imposent dans les automobiles des parebrises à haute transmission lumineuse, d'au moins 75% en incidence normale. Grâce à l'incorporation de revêtements  
10        antireflets dans une structure feuilletée de parebrise usuelle, la transmission lumineuse du vitrage s'en trouve augmentée, ce qui permet d'abaisser légèrement sa transmission énergétique tout en étant encore aux normes en terme de transmission lumineuse. On peut ainsi augmenter l'effet anti-solaire du parebrise, par exemple par absorption des  
15        substrats en verre. Concrètement, on peut ainsi faire passer la valeur de réflexion lumineuse d'un parebrise feuilleté standard de 8 à moins de 1%, tout en baissant sa transmission énergétique de 1 à 10% par exemple en la faisant passer de 85 à 81%. On peut ainsi utiliser des verres plus teintés, donc plus anti-solaires, tout en compensant la chute en  
20        transmission lumineuse induite grâce au revêtement antireflets.

      L'invention a également pour objet le procédé de fabrication des substrats verriers à revêtement antireflets. Un procédé consiste à déposer l'ensemble des couches, par une technique sous vide, notamment par pulvérisation cathodique assistée par champ magnétique. Ainsi, on peut  
25        déposer les couches d'oxyde par pulvérisation réactive du métal en question en présence d'oxygène, les couches de nitrure en présence d'azote, les couches d'oxynitrure en présence d'azote et d'oxygène.

      Un autre choix peut consister à déposer tout ou partie des couches de l'empilement, notamment la ou les premières couches, par une  
30        technique de pyrolyse de précurseurs adaptés.

      Quel que soit le mode de réalisation choisi, l'invention permet la fabrication de substrats qui, une fois fonctionnalisés avec les empilements antireflets décrits plus haut, présentent une réflexion lumineuse  $R_L$  d'au

plus 2 et même d'au plus 1% à incidence normale (bien sûr, en modifiant de manière appropriée les épaisseurs optiques de couches de l'empilement, on peut aussi choisir de minimiser la réflexion lumineuse à un angle d'incidence non normal, ce qui est par exemple intéressant dans le cas d'une application à un parebrise qui se trouve incliné par rapport à la verticale d'environ 65°.

De même, leur colorimétrie en réflexion est particulièrement stable comparée à des revêtements antireflets connus, notamment ceux utilisant du TiO<sub>2</sub> standard comme matériau à haut indice. Ainsi, même quand la minimisation de la réflexion lumineuse est optimisée à l'incidence normale, la valeur de réflexion et la teinte en réflexion sont peu modifiées même quand le substrat est observé à des angles d'incidence différents sensiblement de la normale.

Tout particulièrement, les signes de  $a^*$  et  $b^*$  dans le système de colorimétrie ( $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$ ) restent inchangés même à incidence défavorable, notamment rasante. Le maintien des signes de «  $a^*$  et  $b^*$  » traduit qu'il n'y a pas de « basculement » d'une teinte à une autre, notamment d'une teinte favorable dans les bleus ou bleu-vert ( $a^*$  et  $b^*$  tous les deux négatifs) vers une teinte moins favorable (où  $a^*$  et/ou  $b^*$  deviendraient positifs, correspondant à des teintes jaunes, violettes ou rouges). On limite également toute augmentation de la saturation  $C^*$ , caractéristique rendant compte de l'intensité de la couleur ( $C^* = (a^{*2} + b^{*2})^{1/2}$ )

Les revêtements antireflets de l'invention autorisent en outre des tolérances sur les épaisseurs des couches qui les constituent, de l'ordre de par exemple  $\pm 2\%$ , sans modification notable de son aspect en réflexion, avec là encore une conservation des signes de  $a^*$  et  $b^*$  (avec, pour donner des ordres de grandeur, des différences dans des valeurs de  $a^*$  et  $b^*$  notées  $\Delta a_k$  et  $\Delta b^*$  d'au plus 2 en valeurs absolues).

Les détails et caractéristiques avantageuses de l'invention vont maintenant ressortir des exemples suivants non limitatifs, à l'aide des figures 1 à 4.

Les figures 1 à 4 très schématiques représentent en coupe un substrat surmonté d'un empilement antireflets selon l'invention (les



proportions entre l'épaisseur du substrat et celles des couches n'ont pas été respectées pour en faciliter la lecture). En fait, chacune des faces du substrat est munie d'un empilement identique, mais un seul empilement a été représenté pour plus de clarté. L'utilisation d'un revêtement sur  
5 chacune des faces du substrat a été effectué sur l'ensemble des exemples qui suivent, concernant plutôt des vitrages destinés à équiper de bâtiments.

On précise que dans ces exemples, les dépôts successifs de couches minces se font par pulvérisation cathodique réactive assistée par champ  
10 magnétique, mais pourraient être réalisés par toute autre technique sous vide ou du type pyrolyse permettant une bonne maîtrise des épaisseurs de couches obtenues.

Les substrats sur lesquels sont déposés les revêtements antireflets sont des substrats de verre silico-sodo-calcique clair du type Planilux de 4  
15 mm d'épaisseur.

#### EXEMPLE 1

Cet exemple est conforme à la figure 1 : il comporte un verre 1 surmonté de l'empilement antireflets selon l'invention 6 qui est composé de deux couches minces à haut indice 2, 4 et de deux couches minces à  
20 bas indice 3, 5.

➤ la couche 3 à bas indice est en  $\text{SiO}_2$

➤ la couche 5 à bas indice est un mélange d'oxydes de silicium et d'aluminium  $\text{SiAl}_x\text{O}_y$  (environ 10% atomique d'Al par rapport à Si).

➤ la couche 2 à haut indice est en  $\text{SnO}_2$

25 ➤ la couche 4 à haut indice est un oxyde de titane modifié par nitruration partielle selon l'invention, matériau répondant à la formule  $\text{TiO}_x\text{N}_y$ , le taux de nitruration étant ajusté pour atteindre un indice de réfraction d'environ 2,35 à 580 nm soit un ratio en % volumique  $\text{N}_2/(\text{N}_2+\text{O}_2+\text{Ar})$  d'azote d'environ 15 à 20% dans la chambre de dépôt.

30 Le tableau 1 ci-dessous regroupe l'indice, l'épaisseur physique et optique des couches de l'empilement :

TABLEAU 1

Verre (1)	Indice	Ep. Physique (nm)	Ep. Optique (nm)
SnO <sub>2</sub> (2)	≈ 2	19,2	38
SiO <sub>2</sub> (3)	≈ 1,45	37,2	54
TiO <sub>x</sub> N <sub>y</sub> (4)	≈ 2,35	118,5	278
SiAl <sub>x</sub> O <sub>y</sub> (5)	≈ 1,48	85	126

**EXEMPLE 2**

Cet exemple reprend l'empilement de l'exemple 1 en substituant aux  
5 couches 2 et 3 comme représenté à la figure 2, une unique couche d'indice  
intermédiaire 7 en oxynitrure de silicium SiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub>, dont on module le taux  
d'azote pour ajuster l'indice à une valeur d'environ 1,78.

Le tableau 2 reprend pour cet exemple de revêtement à trois  
couches les données mentionnées au tableau précédent.

10

TABLEAU 2

Verre (1)	Indice	Ep. Physique (nm)	Ep. Optique (nm)
SiO <sub>x</sub> N <sub>y</sub> (7)	1,78	60	107
TiO <sub>x</sub> N <sub>y</sub> (4)	≈ 2,35	118,5	278
SiAl <sub>x</sub> O <sub>y</sub> (5)	≈ 1,48	85	126

**EXEMPLE 3**

Cet exemple reprend la configuration d'empilement à trois couches  
de l'exemple 2, en utilisant un autre type de couche d'oxyde de titane  
15 modifié : à la place de la couche 4 en TiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub>, on utilise ici une couche 4  
d'oxyde de titane contenant du tantale dans une proportion en %  
atomique Ta/Ti dans la couche d'environ 10 à 15%, notamment de 13%  
(on utilise une cible d'alliage Ti-Ta en proportions appropriées), de façon à  
ce que l'indice de la couche soit d'environ 2,33 à 2,40, notamment de 2,35  
20 (les épaisseurs optiques sont les mêmes qu'à l'exemple 2).

On a donc l'empilement suivant :

Verre / SiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub> / Ti-Ta<sub>x</sub>O<sub>y</sub> / SiAl<sub>x</sub>O<sub>y</sub>  
(1) (7) (4) (5)

On a vérifié que l'oxyde de titane modifié au tantale permettait d'atteindre des vitesses de dépôt 40% supérieures à celles du  $\text{TiO}_2$ .

#### EXEMPLE 4

5 Cet exemple est identique à l'exemple 3, mais ici l'oxyde de titane est modifié non par du tantale mais par du zirconium : on a ici une couche 4 de formule  $\text{TiZr}_x\text{O}_y$ , visant à atteindre un indice de réfraction de l'ordre de 2,24 à 2,39, notamment de 2,30, pour un % atomique de Zr dans la couche d'environ 25 à 30%, notamment de 27%. On a vérifié que l'oxyde  
10 de titane ainsi modifié au zirconium présente une vitesse de dépôt 20% supérieure à celle du  $\text{TiO}_2$ .

#### EXEMPLE 5

Cet exemple est illustré à la figure 3 : il s'agit ici d'un empilement à cinq couches où les couches 2, 3 et 5 sont de même type que celles de  
15 l'exemple 1. La différence d'avec cet exemple réside dans le fait que la couche 4 à haut indice est ici remplacée par un bi-couche comprenant la séquence  $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$  : il s'agit ici de la variante selon l'invention où l'on modifie l'indice de la couche d'oxyde de titane (4b) en l'associant à une couche (4a) d'un matériau rentrant toujours dans la définition d'une  
20 couche haut indice (au moins 1,9) mais d'un indice cependant inférieur à celui du  $\text{TiO}_2$  standard. On confère au bi-couche (4a + 4b) une épaisseur optique proche de celle de la couche 4 de l'exemple 1.

Le tableau 3 ci-dessous regroupe les données concernant cet empilement.

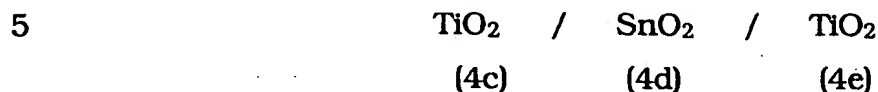
TABLEAU 3

Verre (1)	Indice	Ep. Physique (nm)	Ep. Optique (nm)
$\text{SnO}_2$ (2)	$\approx 2$	12,5	25
$\text{SiO}_2$ (3)	$\approx 1,45$	29,2	42
$\text{SnO}_2$ (4a)	$\approx 2$	29,6	59
$\text{TiO}_2$ (4b)	$\approx 2,45$	94,4	231
$\text{SiAl}_x\text{O}_y$ (5)	$\approx 1,48$	80,6	119

### EXAMPLE 6

Cet exemple reprend les données de l'exemple 5 mais en remplaçant le bi-couche 4a-4b par un tri-couche 4c-4d-4e selon la figure 4.

Ce tri-couche est composé de la séquence :



comparatif 5bis remplaçant le bi-couche  $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$  par une monocouche en  $\text{TiO}_2$  standard (indice 2,45) d'épaisseur optique équivalente à celle de la bi-couche (épaisseur optique : 262 nm ; épaisseur physique : 107 nm).

Cet exemple est donc de type :

5 Verre/ $\text{SnO}_2/\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$  standard/ $\text{SiAl}_x\text{O}_y$

On a alors mesuré les valeurs de  $R_L$  (en %) et de  $a^*$  et  $b^*$  dans le système de colorimétrie ( $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$ ) des substrats revêtus selon l'exemple 5 et l'exemple 5bis à différents angles d'incidence  $\alpha$  ( $\alpha = 0$  correspond à une incidence normale).

10 Les résultats sont exposés dans le tableau 5 ci-dessous :

TABLEAU 5

	EXEMPLE 5BIS	EXEMPLE 5
<u><math>\alpha = 0</math></u>		
$R_L$	0,80	0,80
$a^*$	-3,00	-3,00
$b^*$	-3,00	-3,00
<u><math>\alpha = 20^\circ</math></u>		
$R_L$	1,04	1,01
$a^*$	-4,46	-4,23
$b^*$	-2,01	-1,45
<u><math>\alpha = 40^\circ</math></u>		
$R_L$	2,52	2,45
$a^*$	-3,20	-2,70
$b^*$	-3,30	-1,00
<u><math>\alpha = 60^\circ</math></u>		
$R_L$	10,75	10,95
$a^*$	+0,47	-0,61
$b^*$	-4,09	0,45
<u><math>\alpha = 70^\circ</math></u>		
$R_L$	24,54	25,04
$a^*$	+1,26	-0,23
$b^*$	-2,76	-0,43

Ce que l'on peut déduire de ce tableau est que l'exemple 5 est plus favorable sur le plan colorimétrique que l'exemple 5bis à deux niveaux :

- d'une part, même à angle d'incidence très défavorable ( $\alpha = 60$  ou  $70^\circ$ ), l'exemple selon l'invention garde des valeurs  $a^*$  et  $b^*$  inchangées et toutes les deux négatives : on garde un aspect bleuté. Au contraire, on voit que pour l'exemple comparatif,  $a^*$  devient positif, ce qui signifie qu'on bascule vers une autre teinte,
- d'autre part, il y a une tendance générale, dès que l'on s'écarte de l'incidence normale, à ce que l'exemple selon l'invention, présente, en valeurs absolues, des valeurs de  $a^*$  et  $b^*$  qui diminuent (la saturation  $c^*$  diminue) : on tend donc à se rapprocher de la neutralité en réflexion quand  $\alpha$  augmente, ce qui est favorable car, en parallèle, et cela paraît inévitable, la valeur de  $R_t$  tend, elle, à augmenter : le niveau de réflexion global augmentant se trouvant ainsi moins pénalisant, « compensé » en quelque sorte par le gain en neutralité de couleur.

#### EXEMPLE 7

Cet exemple reprend les données de l'exemple 5, mais en inversant l'ordre des couches 4a et 4b.

On a ainsi l'empilement :

20 Verre<sup>(1)</sup>/SnO<sub>2</sub><sup>(2)</sup>/SiO<sub>2</sub><sup>(3)</sup>/TiO<sub>2</sub><sup>(4b)</sup>/SnO<sub>2</sub><sup>(4a)</sup>/SiAlO<sub>x</sub><sup>(5)</sup>

en gardant pour chacune des couches considérées les épaisseurs des couches de même nature de l'exemple 5.

#### EXEMPLE 8

- 25 Cet exemple reprend les données de l'exemple 7, en substituant aux deux couches 2 et 4a en SnO<sub>2</sub> des couches en Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (de même épaisseur, les indices de réfraction de ces deux matériaux étant sensiblement identiques, autour de 2).

On a ainsi l'empilement :

Verre<sup>(1)</sup>/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub><sup>(2)</sup>/SiO<sub>2</sub><sup>(3)</sup>/TiO<sub>2</sub><sup>(4b)</sup>/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub><sup>(4a)</sup>/SiAlO<sub>x</sub><sup>(5)</sup>

#### 30 EXEMPLE 9

Cet exemple reprend les données de l'exemple 7, en substituant à la couche 4a de SnO<sub>2</sub> une couche de nitrure de silicium.

On a ainsi l'empilement :

Verre<sup>(1)</sup>/SnO<sub>2</sub><sup>(2)</sup>/SiO<sub>2</sub><sup>(3)</sup>/TiO<sub>2</sub><sup>(4b)</sup>/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub><sup>(4a)</sup>/SiAlO<sub>x</sub><sup>(5)</sup>

L'exemple 7 donne de bons résultats sur le plan optique : il permet de confirmer que, dans la variante de l'invention où l'on associe au TiO<sub>2</sub> une couche d'un matériau d'indice inférieur, on peut choisir de disposer le  
5 TiO<sub>2</sub> au-dessus ou au-dessous de ladite couche.

Les exemples 8 et 9 utilisent du Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> : ce matériau permet de conférer une meilleure durabilité, notamment mécanique, à l'ensemble de l'empilement. Pour obtenir cette amélioration de façon la plus optimale, c'est la couche qui se trouve juste sous la dernière couche à bas indice qui  
10 doit être en Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, comme c'est le cas de l'exemple 9. Une seconde couche de Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, comme à l'exemple 8, renforce encore cette amélioration de durabilité.

Les exemples 5, 7, 8 et 9, notamment, sont des substrats revêtus bombables/trempables : les verres peuvent, après dépôt des couches,  
15 subir un traitement thermique de l'ordre de 500 à 550°C sans altération optique significative. Une explication de cette propriété remarquable serait qu'associer à la couche de TiO<sub>2</sub> une autre couche permet d'utiliser du TiO<sub>2</sub> dans des épaisseurs moins importantes. Des couches de TiO<sub>2</sub> plus fines auraient moins la capacité à se cristalliser, à se modifier optiquement  
20 sous l'effet de la chaleur que des couches de TiO<sub>2</sub> dépassant une certaine épaisseur, 100 nm par exemple.

Cette absence de cristallisation ou cette faible cristallisation sous l'effet de la chaleur s'observe également quand on modifie chimiquement le TiO<sub>2</sub>, dans la variante de l'invention où l'on incorpore dans le TiO<sub>2</sub> un  
25 « dopant » métallique.

En conclusion, les revêtements antireflets selon l'invention sont performants sur le plan optique. Ils sont, dans au moins une partie des variantes de l'invention, en outre extrêmement durables sur le plan mécanique et bombables/trempables. Ils peuvent être destinés à équiper  
30 des bâtiments, à protéger des tableaux. Ils peuvent aussi équiper des écrans de toutes sortes, notamment des écrans d'ordinateur. Dans ce dernier cas, on a généralement un verre d'écran avec « côté utilisateur » un revêtement antireflet, et de l'autre côté un autre revêtement antireflet qui

est également antistatique (par exemple en remplaçant tout une partie d'une couche à haut indice de l'empilement par une couche conductrice du type oxyde d'indium dopé à l'étain ITO). L'empilement peut ainsi commencer par 10 nm d'ITO : il peut donc y avoir de symétrie de

5 structures entre les deux revêtements antireflets équipant un substrat, les deux pouvant suivre l'enseignement de l'invention ou seulement l'un des deux. Le revêtement antireflets de l'invention peut aussi avoir d'autres propriétés, notamment celle de filtrer les rayons ultraviolets, par exemple en incorporant de l'oxyde de cérium dans au moins une de ses couches.



### REVENDEICATIONS

1. Substrat transparent comportant sur au moins une de ses faces un revêtement antireflets fait d'un empilement de couches minces, d'indices de réfraction alternativement forts et faibles, notamment à base  
5 de matériau diélectrique ou un revêtement bas-émissif ou anti-solaire multicouches, *caractérisé en ce qu'au moins une des couches minces dudit revêtement antireflet, bas-émissif ou anti-solaire, notamment une*  
couche à fort indice, comprend de l'oxyde de titane qui est modifié de  
façon à abaisser son indice de réfraction jusqu'à une valeur d'au plus  
10 2,40, notamment jusqu'à une valeur d'au plus 2,38 et de préférence jusqu'à des valeurs comprises entre 2,25 et 2,38 .

2. Substrat selon la revendication 1, *caractérisé en ce que l'oxyde de titane est modifié chimiquement par incorporation d'azote.*

3. Substrat selon la revendication 1, *caractérisé en ce que l'oxyde*  
15 *de titane est modifié chimiquement par incorporation d'au moins un métal « dopant » Me dont l'oxyde a un indice de réfraction inférieur à celui de l'oxyde de titane, notamment un indice d'au plus 2,3, de préférence compris entre 1,9 et 2,2.*

4. Substrat selon la revendication 3, *caractérisé en ce que le métal*  
20 *« dopant » Me est choisi parmi : Ta, Zr, Sn, In, Zn, Al.*

5. Substrat selon l'une des revendications 3 ou 4, *caractérisé en ce que le pourcentage atomique du (des) métal (métaux) « dopant(s) » par rapport au titane dans la couche à base d'oxyde de titane modifié  $\Sigma\text{Me}/\text{Ti}$  est d'au plus 40%, notamment d'au plus 30%, de préférence entre 0,1 et*  
25 *20%.*

6. Substrat selon l'une des revendications précédentes, *caractérisé en ce que l'oxyde de titane est modifié physiquement, par abaissement de sa densité/augmentation de sa porosité.*

7. Substrat selon l'une des revendications précédentes, *caractérisé*  
30 *en ce que la couche mince comprenant de l'oxyde de titane fait partie d'un multi-couche à haut indice associant à celle-ci au moins une autre couche à indice élevé mais d'au plus 2,3, de façon à abaisser l'indice de réfraction « global » dudit multi-couche.*

8. Substrat selon la revendication 7, *caractérisé en ce que* l'autre ou les autres couches à fort indice du multi-couche ont un indice compris entre 1,9 et 2,2, et notamment choisies à base d'oxyde(s) métallique(s) choisis parmi l'oxyde de tantale, de zirconium, d'étain, d'indium, de zinc ou à base de nitrure de silicium  $\text{Si}_3\text{N}_4$  ou de nitrure d'aluminium  $\text{AlN}$ .

9. Substrat selon la revendication 7 ou la revendication 8, *caractérisé en ce que* le multi-couche comprend deux couches contiguës dont celle comprenant de l'oxyde de titane, ces deux couches présentant une différence d'indices de réfraction  $\Delta i$  négative en partant du substrat.

10. Substrat selon l'une des revendications 7 à 9, *caractérisé en ce que* le multi-couche comprend deux couches contiguës dont celle comprenant de l'oxyde de titane, ces deux couches comprenant une différence d'indice de réfraction, en valeurs absolues, comprise entre 0,1 et 0,6, notamment entre 0,4 et 0,5 et de préférence supérieure à 0,4.

15. Substrat selon l'une des revendications précédentes, *caractérisé en ce que* les couches à faible indice sont d'indice compris entre 1,30 et 1,65 et notamment choisies à base d'oxyde de silicium  $\text{SiO}_2$ , d'oxyde d'aluminium  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , d'oxyfluorure d'aluminium  $\text{AlO}_x\text{F}_y$ , de fluorure d'aluminium  $\text{AlF}_3$ , de fluorure de magnésium  $\text{MgF}_2$  ou de leurs mélanges, éventuellement halogénés, notamment à base d'un mélange  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  pour la dernière couche du revêtement antireflets.

12. Substrat selon l'une des revendications précédentes, *caractérisé en ce que* le revêtement antireflets est sous forme d'un empilement (couche à fort indice/couche à faible indice) $_n$ , avec  $n = 2$  ou  $3$ .

25. Substrat selon l'une des revendications précédentes, *caractérisé en ce qu'au moins* une séquence (couche à fort indice/couche à faible indice) du revêtement antireflets, notamment la première à compter du substrat, est remplacée par une couche d'indice de réfraction intermédiaire, notamment d'indice compris entre 1,65 et 1,85.

30. Substrat selon la revendication 13, *caractérisé en ce que* la couche d'indice de réfraction intermédiaire est à base d'oxynitrure et/ou d'oxycarbure de silicium ou d'un mélange d'oxyde de silicium et d'oxyde d'étain, de zinc, de titane, de tantale.

15. Vitrage monolithique, feuilleté ou multiple à lame(s) de gaz intercalaire(s), *caractérisé en ce qu'il incorpore le substrat à revêtement antireflets selon l'une des revendications précédentes.*

5 16. Vitrage selon la revendication 15, *caractérisé en ce que* sur le substrat (1) muni du revêtement antireflets (6) ou sur au moins un des autres substrats constitutifs dudit vitrage, est déposée une couche (ou un empilement de couches) à fonction anti-solaire, absorbant, anti-ultraviolet, anti-statique, bas-émissive, chauffante ou anti-salissures et/ou une couche organique hydrophobe à fonction anti-pluie ou  
10 hydrophile à fonction anti-buée, ou encore une couche d'argenture à fonction miroir.

17. Vitrage selon l'une des revendications 15 ou 16, *caractérisé en ce que* le substrat (1) muni du revêtement antireflets (6) ou au moins un des autres substrats constitutifs dudit vitrage est en verre extra-clair, ou  
15 en verre teinté dans la masse, éventuellement trempé ou armé, ou bombé ou plié, et éventuellement filtrant les ultraviolets.

18. Vitrage selon l'une des revendications 15 à 17, *caractérisé en ce que* le substrat muni du revêtement antireflets ou au moins un des autres substrats éventuels constitutifs dudit vitrage est en matériau  
20 polymère transparent, notamment en polyacrylate tel que le PMMA.

19. Application des substrats (1) à revêtement antireflets (6) selon l'une des revendications 1 à 15 ou des vitrages selon l'une des revendications 16 à 18 à la fabrication de vitrages intérieurs ou extérieurs de bâtiment, ou de verres de protection d'objets du type tableaux, de  
25 vitrages automobiles du type parebrise feuilleté, de miroirs, tout type d'écran de visualisation tels que des écrans anti-éblouissement pour ordinateurs, de verre décoratif, de vitrine, de mobilier verrier du type comptoir de magasin ou vitrine réfrigérée.

1/1

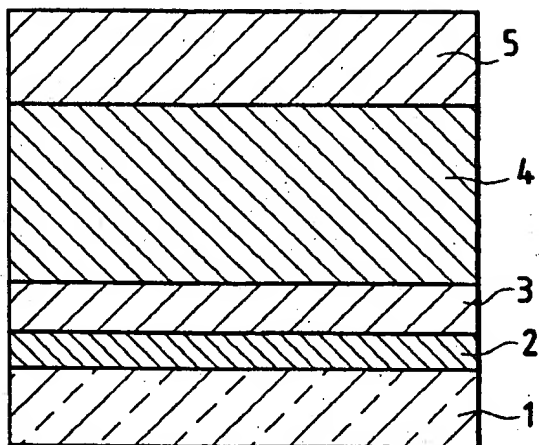


FIG. 1

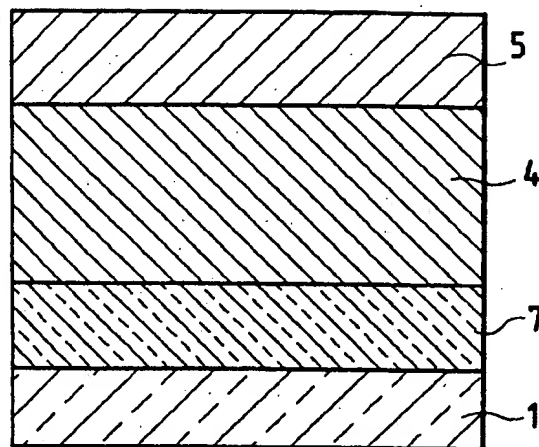


FIG. 2

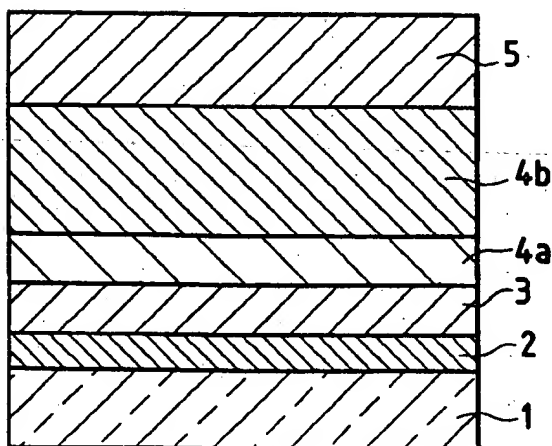


FIG. 3

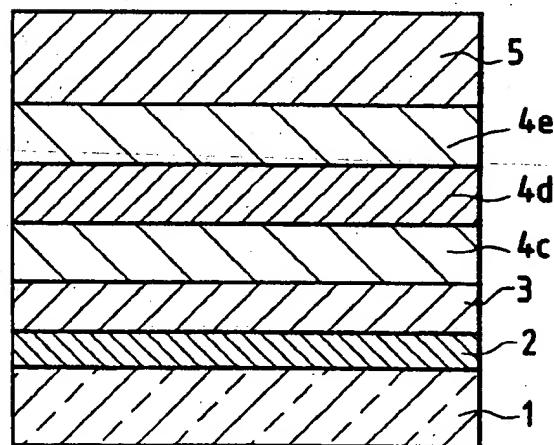


FIG. 4

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/FR 00/01313

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 G02B1/11 G02B5/28 C03C17/34

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 G02B C03C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	US 4 940 636 A (BROCK LIESELOTTE ET AL) 10 July 1990 (1990-07-10)  column 3, line 30 -column 8, line 25; figures 1-7	1,3,4,6 5,17,19
A	US 5 578 536 A (KAMEYAMA MAKOTO ET AL) 26 November 1996 (1996-11-26) column 2, line 66 -column 8, line 50; figures 1,5,9,10	1,3-9, 11,18,19
A	US 5 073 451 A (NAKASHIMA HIROSHI ET AL) 17 December 1991 (1991-12-17) column 5, line 20 -column 15, line 39; figures 1-4	1-19
	-/-	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.☒ Patent family members are listed in annex.

## \* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"Z" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

23 August 2000

Date of mailing of the international search report

31/08/2000

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

THEOPISTOU, P

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/FR 00/01313

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
------------	--	-----------------------

A	US 5 085 926 A (TAKEUCHI NOBUYUKI ET AL) 4 February 1992 (1992-02-04) column 3, line 29 -column 9, line 35; figure 1	1,2,8, 14,17,18
A	EP 0 638 527 A (SAINT GOBAIN VITRAGE) 15 February 1995 (1995-02-15) cited in the application page 2, line 52 -page 4, line 41	1,2,13, 14

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/FR 00/01313

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 4940636 A	10-07-1990	CN 1031605 A,B	08-03-1989
		DE 3853970 D	20-07-1995
		EP 0300579 A	25-01-1989
		ES 2077562 T	01-12-1995
		HU 50395 A	29-01-1990
		JP 1105203 A	21-04-1989
		JP 2740653 B	15-04-1998
		KR 9703196 B	15-03-1997
US 5578536 A	26-11-1996	JP 3039721 B	08-05-2000
		JP 5264804 A	15-10-1993
		CN 1082202 A,B	16-02-1994
		DE 69312540 D	04-09-1997
		DE 69312540 T	19-02-1998
		EP 0562421 A	29-09-1993
US 5073451 A	17-12-1991	JP 3242354 A	29-10-1991
		JP 2528520 B	28-08-1996
		JP 3065531 A	20-03-1991
		DE 4024308 A	07-02-1991
US 5085926 A	04-02-1992	JP 2225346 A	07-09-1990
		DE 4006029 A	30-08-1990
EP 0638527 A	15-02-1995	FR 2708924 A	17-02-1995
		DE 69421467 D	09-12-1999
		DE 69421467 T	11-05-2000
		EP 0933340 A	04-08-1999
		ES 2139720 T	16-02-2000
		JP 7187713 A	25-07-1995
		PT 638527 T	28-04-2000
		US 5618579 A	08-04-1997

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

De l'Office International No

PCT/FR 00/01313

**A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE**  
CIB 7 G02B1/11 G02B5/28 C03C17/34

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

## B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)  
CIB 7 G02B C03C

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)  
EPO-Internal, WPI Data

## C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	US 4 940 636 A (BROCK LIESELOTTE ET AL) 10 juillet 1990 (1990-07-10)	1,3,4,6
A	colonne 3, ligne 30 -colonne 8, ligne 25; figures 1-7	5,17,19
A	US 5 578 536 A (KAMEYAMA MAKOTO ET AL) 26 novembre 1996 (1996-11-26) colonne 2, ligne 66 -colonne 8, ligne 50; figures 1,5,9,10	1,3-9, 11,18,19
A	US 5 073 451 A (NAKASHIMA HIROSHI ET AL) 17 décembre 1991 (1991-12-17) colonne 5, ligne 20 -colonne 15, ligne 39; figures 1-4	1-19
	-/-	

☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

### \* Catégories spéciales de documents cités:

"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent

"E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date

"L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)

"O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens

"P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

"X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

"Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

"Z" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

23 août 2000

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

31/08/2000

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale  
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

THEOPISTOU, P



# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

D. de Internationale No

PCT/FR 00/01313

## C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	US 5 085 926 A (TAKEUCHI NOBUYUKI ET AL) 4 février 1992 (1992-02-04) colonne 3, ligne 29 -colonne 9, ligne 35; figure 1	1,2,8, 14,17,18
A	EP 0 638 527 A (SAINT GOBAIN VITRAGE) 15 février 1995 (1995-02-15) cité dans la demande page 2, ligne 52 -page 4, ligne 41	1,2,13, 14

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

De de Internationale No

PCT/FR 00/01313

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 4940636	A	10-07-1990	CN 1031605 A,B	08-03-1989
			DE 3853970 D	20-07-1995
			EP 0300579 A	25-01-1989
			ES 2077562 T	01-12-1995
			HU 50395 A	29-01-1990
			JP 1105203 A	21-04-1989
			JP 2740653 B	15-04-1998
			KR 9703196 B	15-03-1997
US 5578536	A	26-11-1996	JP 3039721 B	08-05-2000
			JP 5264804 A	15-10-1993
			CN 1082202 A,B	16-02-1994
			DE 69312540 D	04-09-1997
			DE 69312540 T	19-02-1998
			EP 0562421 A	29-09-1993
US 5073451	A	17-12-1991	JP 3242354 A	29-10-1991
			JP 2528520 B	28-08-1996
			JP 3065531 A	20-03-1991
			DE 4024308 A	07-02-1991
US 5085926	A	04-02-1992	JP 2225346 A	07-09-1990
			DE 4006029 A	30-08-1990
EP 0638527	A	15-02-1995	FR 2708924 A	17-02-1995
			DE 69421467 D	09-12-1999
			DE 69421467 T	11-05-2000
			EP 0933340 A	04-08-1999
			ES 2139720 T	16-02-2000
			JP 7187713 A	25-07-1995
			PT 638527 T	28-04-2000
			US 5618579 A	08-04-1997